

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



AUSLEGESCHRIFT 1 035 322

V 11101 IVa/30h

ANMELDETAG: 24. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 31. JULI 1958

1

Es ist bekannt, als Dauerwellmittel Salze der schwefligen Säure (H_2SO_3) zu verwenden (vgl. die britische Patentschrift 444 312). Diese Verbindungen sind aber im allgemeinen für Kaltwellzwecke zu schwach und nur für die sogenannte Lauwelle verwendbar, selbst wenn man die Salze der schwefligen Säure mit aliphatischen Basen verwendet (vgl. die britische Patentschrift 472 745), z. B. Triäthanolaminsulfid, das durch Einleiten von SO_2 in Triäthanolaminlösungen erhältlich ist (vgl. die belgische Patentschrift 495 776). Allein Lösungen von Hydrazinsulfid (vgl. die britische Patentschrift 472 745) wären befriedigende Keratolytika, wenn ihre große Toxizität ihrer praktischen Verwendbarkeit nicht im Wege stünde. Auch die Versuche zur Verwendung von Sulfinsäuren (vgl. die britische Patentschrift 473 641, die französische Patentschrift 1 011 152 und die USA.-Patentschrift 2 403 937) führten bis heute nicht zu praktisch verwendbaren Mitteln, da sie entweder — wie Formamidinsulfinsäure — im alkalischen Milieu mit der Zeit Sulfide bilden, oder weil sie — wie Rongalit — unzutraglich für die Haut sind, oder — wie die Alkylsulfinsäuren — erst bei erhöhter Temperatur reduzierend wirken (vgl. Beilstein: E II 4, S. 524, Kap. V/1).

Da nun die Verbindungen der schwefligen Säure mit Aminen, z. B. Triäthanolaminsulfid, wirksamer als Verbindung mit anderen Kationen sind, wurde versucht, an Stelle der bisher verwendeten, aber aus den oben angeführten Gründen praktisch unbrauchbaren Sulfinsäuren der allgemeinen Formel $\text{R SO}_2\text{H}$ die Amide der schwefligen Säure z. B. die ähnlich gebauten Monoamide der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{N SO}_2\text{X}$ einzusetzen, in der R Wasserstoff oder eine Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe, besonders eine Oxyäthylgruppe und X ein beliebiges Kation, besonders ein von Ammoniak abgeleitetes Kation, bedeutet. Diese Amide der schwefligen Säure unterscheiden sich chemisch grundsätzlich von den oben angeführten Salzen der schwefligen Säure mit aliphatischen Basen der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{X}$, in der R und X die gleiche Bedeutung haben wie oben angegeben. Es stellte sich heraus, daß die Amide der schwefligen Säure sich in ihrem chemischen Verhalten gegenüber dem Haar sowohl von den nur träge reduzierenden Sulfinsäuren als auch von den bisher verwendeten Additionsprodukten von SO_2 an aliphatische Amine dadurch unterscheiden, daß sie schon unter Kaltwellbedingungen, vornehmlich im alkalischen Medium, gute Krausen geben, wobei sich als Alkalisierungsmittel wiederum stickstoffhaltige Basen besonders auszeichnen. Wie sehr sich die Amide der schwefligen Säure von den Aminsäuren praktisch unterscheiden, geht aus ihrer größeren keratolytischen Kraft hervor.

Mittel zur künstlichen Verformung von Haaren

Anmelder:

Josef Vatter,
München 56, Sandgrubenweg 47

Dipl.-Chem. Dr. Fritjoff Hirsch, Schliersee (Obb.),
ist als Erfinder genannt worden

2

So benötigte eine neutrale Lösung der Monoäthanolamidosulfinsäure zur Erweichung belasteter Haare 2,5 Minuten, wohingegen eine Monoäthanolaminsulfid-lösung gleicher Jodzahl unter gleichen Versuchsbedingungen 4 Minuten benötigte.

Die Amide der schwefligen Säure werden erzeugt, indem man die in absolutem Äther gelösten Amine mit 1 Mol Thionylchlorid pro Stickstoffatom unter Kühlung und Wasserabschluß reagieren läßt. Bei Abspaltung von 1 Mol Chlorwasserstoff, der durch überschüssige Base ausgefällt und damit beseitigt werden kann, entstehen aus einer sekundären Amingruppe und 1 Mol Thionylchlorid Säurechloride der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{N SO} \cdot \text{Cl}$. Bei Reaktion von 2 Chloratomen des Thionylchlorids mit einer primären Amingruppe entstehen Imide des Schwefeldioxyds der allgemeinen Formel R N SO (vgl. Chem. Berichte, 30/1012, und chem. Zentralblatt, 1956/9659), die als Anhydrid der Amide der schwefligen Säure unter die in vorliegender Erfindung beanspruchten Mittel fallen. Sowohl das Amidosulfinsäurechlorid als auch die Imide des Schwefeldioxyds geben mit 1 Mol Wasser pro SO -Gruppe die Amide der schwefligen Säure (vgl. Annalen der Chemie, 274/182). Eine weitere Darstellungsmöglichkeit besteht darin, Esteramide der schwefligen Säure der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{N SO}_2\text{R}'$, in der R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder Wasserstoff und R' eine Alkylgruppe bedeutet, zu verseifen. Die Darstellung der Sulfinesteramide erfolgt unter anderem aus Aminen und Chlorsulfinsäureester (vgl. Angewandte Chemie, 1957/93). Die Abspaltung von Alkohol erfolgt beim Sulfinesteramid von Äthylendiamin schon beim Auflösen in Wasser.

Die Amide der schwefligen Säure sind nur unter Wasserabschluß längere Zeit haltbar, weshalb sie erst kurz vor Gebrauch in Wasser gelöst werden können.

3

wobei sie anscheinend nicht sofort in das entsprechende Sulfit übergehen. Selbstverständlich kann man an Stelle der fertigen Amide auch deren Anhydride, die Imide des Schwefeldioxyds verwenden. Die Esteramide sind, vor Feuchtigkeit geschützt, besonders haltbare Mittel. Diamidosulfinsäuren geben meist bald eine SO_2 -Gruppe ab. Die Diamide der schwefligen Säure der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{NS(O)NR}_2$ fallen ebenfalls unter die erfindungsgemäßen Mittel. Sie entstehen z. B. durch Behandeln von 4 Mol Äthanolamin mit 1 Mol Thionylchlorid.

Beispiel 1

1 g β -Oxyäthylamidossulfinsäure wird in 10 ccm Wasser gelöst und mit Monoäthanolamin auf pH 9,5 gebracht. Mit dieser Lösung werden die Haare in aufgewickeltem Zustand $\frac{1}{2}$ Stunde unter der Haube erweicht und anschließend durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, speziell 2%igem phosphorsaurem Wasserstoffsuperoxyd, wieder erhärtet, d. h. fixiert.

Beispiel 2

6,3 g unter Feuchtigkeitsabschluß aufbewahrter Isopropylester der Äthylendiamin-(N)-monosulfinsäure werden vor Gebrauch in wenig Wasser gelöst, mit

4

Guanidincarbonat auf pH 9,5 gebracht und auf 100 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt; es wird dann wie im Beispiel 1 weiter verfahren.

PATENTANSPRUCH:

Mittel zur künstlichen Verformung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß sie Amide der schwefligen Säure oder deren Salze von den allgemeinen Formeln $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{X}$ und $\text{R}_2\text{NS(O)NR}_2$ oder deren Ausgangssubstanzen, nämlich die Imide des Schwefeldioxyds der allgemeinen Formel RN:SO oder die Esteramide der schwefligen Säure von der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{R}'$ enthalten, worin R Wasserstoff oder eine Alkyl- oder eine substituierte Alkylgruppe und X ein beliebiges Kation, vorzugsweise ein von Ammoniak abgeleitetes Kation, und R' eine Alkylgruppe bedeutet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Britische Patentschriften Nr. 444 312, 472 745, 591 932;

Ephraim: »Anorganische Chemie«, 5. Auflage, 1934, S. 564.